

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-111895

(43)Date of publication of application : 08.04.2004

(51)Int.Cl.

H01L 41/24  
C04B 35/49  
H01L 41/08  
H01L 41/083  
H01L 41/187  
H01L 41/22

(21)Application number : 2003-002988

(71)Applicant : MURATA MFG CO LTD

(22)Date of filing : 09.01.2003

(72)Inventor : HORIKAWA KATSUHIRO  
OGAWA TOMOYUKI

(30)Priority

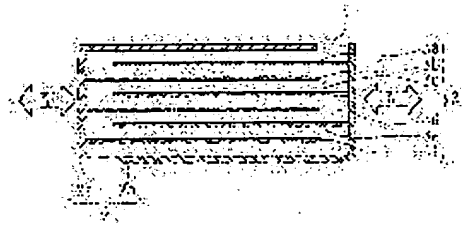
Priority number : 2002216120 Priority date : 25.07.2002 Priority country : JP

## (54) METHOD FOR MANUFACTURING LAMINATED PIEZOELECTRIC COMPONENT AND LAMINATED ELECTRONIC COMPONENT

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To manufacture a laminated piezoelectric component capable of obtaining a high piezoelectric (d) constant even at the time of executing layer thinning or lamination, or at the time of using internal electrode materials whose Ag content is high, and suppressing reliability deterioration such as the deterioration of insulating resistance.

**SOLUTION:** In this method for manufacturing a laminated piezoelectric component in which a piezoelectric ceramic element body is formed of a PZT system perovskite type compound oxide expressed with a general formula  $ABO_3$ , the content mol volume of A site components(Pb) is reduced by 0.5 to 5.0mol% with respect to stoichiometric composition, and ceramic primary raw materials are mixed so that the mean valence of B site components can be larger than 4 being chemical stoichiometric composition, and the ceramic powder raw material is compounded. Then, the piezoelectric ceramic powder raw material is worked so that a laminated molded body can be manufactured, and then the laminated molded body is burnt under a low oxygen atmosphere whose oxygen concentration is 5.0vol% or less(which does not include 0vol% in this case).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]	09.11.2004
[Date of sending the examiner's decision of rejection]	
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]	
[Date of final disposal for application]	
[Patent number]	3678234
[Date of registration]	20.05.2005
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of extinction of right]	

JP 2004-111895 A 2004.4.8

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-111895

(P2004-111895A)

(43) 公開日 平成16年4月8日 (2004.4.8)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

F1

テーマコード (略号)

H01L 41/24

H01L 41/22

A

4G031

C04B 35/49

C04B 35/49

A

H01L 41/08

H01L 41/08

S

H01L 41/083

H01L 41/08

Z

H01L 41/187

H01L 41/18 101D

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-2088 (P2003-2088)  
 (22) 出願日 平成15年1月9日 (2003.1.9)  
 (31) 優先権主張番号 特願2002-216120 (P2002-216120)  
 (32) 優先日 平成14年7月25日 (2002.7.25)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000008231  
 株式会社村田製作所  
 京都府長岡京市天神二丁目2番10号  
 (74) 代理人 100117477  
 弁護士 國弘 愛媛  
 (72) 発明者 堀川 勝弘  
 京都府長岡京市天神二丁目2番10号  
 株式会社村田製作所  
 所内  
 (72) 発明者 小川 智之  
 京都府長岡京市天神二丁目2番10号  
 株式会社村田製作所  
 所内

最終頁に続く

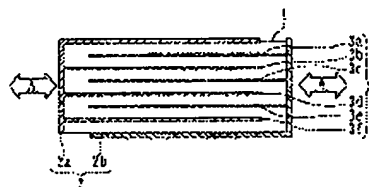
(54) 【発明の名称】 積層型圧電部品の製造方法及び積層型電子部品

(57) 【要約】

【課題】 薄層化や多層化しても、或いはAサイトの含有率が、高い内部電極材料を用いた場合であっても、高い圧電d定数を得ることができ、かつ絶縁抵抗の劣化などの信頼性低下を抑制することのできる積層型圧電部品を製造する。

【解決手段】 一般式A<sub>1-x</sub>B<sub>x</sub>O<sub>3</sub>で表されるPZT系のペロブスカイト型複合酸化物により圧電セラミック素体を形成した積層型圧電部品の製造方法において、Aサイト成分(Pb)の含有モル量を化学量論組成に対し0.5～5.0mol%減じ、更にはBサイト成分の平均価数が化学量論組成である4価よりも大きくなるようにセラミック素原料を配合し、前記セラミック粉末原料を合成する。そして、前記圧電セラミック粉末原料に加工処理を施して積層成形体を作製し、その後、酸素濃度が5.0vol%以下(但し、0vol%を含まず)の低酸素雰囲気下で前記積層成形体を焼成する。

【選択図】 図1



(2)

JP 2004-111895 A 2004.4.8

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

複数の圧電セラミック層と該圧電セラミック層を介して配置された内部電極層とを有し、前記圧電セラミック層を構成する圧電セラミックを、一般式  $ABO_3$  で表されるペロブスカイト型複合酸化物で形成すると共に、A サイト成分として少なくとも Pb を含有し、B サイト成分として少なくとも Ti を含有した積層型圧電部品の製造方法であって、前記 A サイト成分の含有モル量を、化学量論組成よりも  $0.5 \text{ mol} \% \sim 5.0 \text{ mol} \%$  減じた圧電セラミック粉末原料を生成する粉末原料生成工程と、前記圧電セラミック粉末原料を用いて積層成形体を作製する積層成形体作製工程と、酸素濃度が体積 % で 5 % 以下（但し、0 % を含まず）の雰囲気中で前記積層成形体に焼成処理を施す焼成工程とを含むことを特徴とする積層型圧電部品の製造方法。

## 【請求項 2】

前記粉末原料生成工程は、前記 B サイト成分の平均価数が化学量論組成よりも大きくなるように前記 A サイト成分を構成するセラミック素原料と B サイト成分を構成するセラミック素原料とを配合することを特徴とする請求項 1 記載の積層型圧電部品の製造方法。

## 【請求項 3】

前記 B サイト成分は、Ti、Zr、及び Ti、Zr 以外のイオンをさらに含み、かつ、前記 B サイト成分の含有イオン  $M_n$  ( $n=1, 2, 3, \dots, i$ ) の価数を  $a_n$  ( $n=1, 2, 3, \dots, i$ )、前記  $M_n$  の含有モル比を  $b_n$  ( $n=1, 2, 3, \dots, i$ ) と表記した場合に、

## 【数 1】

$$4.000 < \frac{\sum_{n=1}^i a_n b_n}{\sum_{n=1}^i b_n} < 4.100$$

を充足するように、前記 B サイト成分の平均価数を制御し、前記圧電セラミック粉末原料を生成することを特徴とする請求項 2 記載の積層型圧電部品の製造方法。

## 【請求項 4】

前記粉末原料生成工程は、前記 A サイト成分に含有される Pb の含有モル量を、化学量論組成に対し  $0.5 \sim 5.0 \text{ mol} \%$  減じることとを特徴とする請求項 1 乃至請求項 3 のいずれかに記載の積層型圧電部品の製造方法。

## 【請求項 5】

前記 B サイト成分は、さらに Nb を含むことを特徴とする請求項 1 乃至請求項 4 のいずれかに記載の積層型圧電部品の製造方法。

## 【請求項 6】

前記 B サイト成分は、さらに Nb 及び Ni を含むことを特徴とする請求項 1 乃至請求項 4 のいずれかに記載の積層型圧電部品の製造方法。

## 【請求項 7】

前記 B サイト成分は、さらに Nb、Sb、Ta、W の中から選択された少なくとも 1 種以上の成分を含むことを特徴とする請求項 1 乃至請求項 4 のいずれかに記載の積層型圧電部品の製造方法。

## 【請求項 8】

前記 B サイト成分は、さらに Ni、Cr、Co、Mg の中から選択された少なくとも 1 種以上の成分を含むことを特徴とする請求項 7 記載の積層型圧電部品の製造方法。

## 【請求項 9】

前記導電性ペーストは、Ag を主成分として含むことを特徴とする請求項 1 乃至請求項 8 のいずれかに記載の積層型圧電部品の製造方法。

(3)

JP 2004-111895 A 2004.4.8

## 【請求項 10】

前記積層成形体作製工程は、前記圧電セラミック粉末原料をシート状に成形してセラミックグリーンシートを作製するセラミックグリーンシート作製工程と、内部電極用の導電性ペーストを使用して前記セラミックグリーンシート上に電極パターンを形成する工程と、前記電極パターンを形成したセラミックグリーンシートを積層して積層成形体を形成する工程とを含むことを特徴とする請求項 1 乃至請求項 9 のいずれかに記載の積層型圧電部品の製造方法。

## 【請求項 11】

請求項 1 乃至請求項 10 のいずれかに記載の製造方法により製造されたことを特徴とする積層型圧電部品。

19

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は積層型圧電部品の製造方法及び積層型圧電部品に関し、より詳しくは、薄層化・多層化され、かつ高い圧電定数（歪定数）が要求される積層圧電アクチュエータや積層圧電発音体、積層圧電センサ等の積層型圧電部品の製造方法、及び該製造方法を使用して製造された積層型圧電部品に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

近年、セラミック材料の圧電特性を利用した圧電アクチュエータや圧電発音体、圧電センサ、圧電トランス等の圧電部品が、移動体通信機器やＡＶ機器、ＯＡ機器等に広く使用されている。

## 【0003】

そして、最近では、電子部品の小型化や圧電特性を向上させる観点から、積層型圧電部品の開発も盛んに行なわれており、特に、積層型圧電部品を構成するセラミックシートを薄層化したり、該セラミックシートの積層数を増加させて多層化し、圧電部品の更なる小型化や圧電特性の向上を図る試みが行なわれている。

## 【0004】

しかしながら、積層型圧電部品を薄層化、多層化させると、Ａｇ等の内部電極用材料がセラミックス素体中に拡散し、圧電特性の劣化や信頼性の低下を引き起こす。

30

## 【0005】

そこで、従来より、Ａｇ等の内部電極用材料がセラミックス素体中に拡散するのを抑制する方法として、圧電体以外のセラミックと内部電極用材料とを低酸素雰囲気中で焼成した技術が提案されている（特許文献 1～3）。

## 【0006】

特許文献 1～3 では、低酸素雰囲気（例えば、酸素濃度が 50000ppm 以下）で焼成処理を施すことにより、内部電極用材料としてのＡｇの活性を低下させ、焼成時のセラミックス素体へのＡｇの拡散を抑制している。

## 【0007】

また、圧電セラミックの従来技術としては、焼成時の炉内酸素濃度によりＡｇの拡散量を制御した技術が提案されている（特許文献 4、5）。

## 【0008】

特許文献 4、5 では、圧電トランス等に使用される材料として圧電定数が小さく、機械的品質係数  $Q_m$  の高いハード系圧電セラミックス材料が使用されており、一般式  $ABO_3$  で表されるペロブスカイト型複合酸化物のＡサイト成分量を化学量論組成よりも過剰にし、ＡｇとＰｄとの重量比  $A_g/P_d$  が 60/40～80/20 の内部電極用材料を使用すると共に、酸素濃度を 1% 以上の雰囲気中で焼成することにより、良好なトランス特性を得ている。

## 【0009】

## 【特許文献 1】

50

(4)

JP 2004-111895 A 2004.4.8

特許第2676620号公報

【特許文献2】

特公平6-20014号公報

【特許文献3】

特開平2-122598号公報

【特許文献4】

特開平11-163433号公報

【特許文献5】

特開平11-274595号公報

【0010】

10

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記特許文献1～3をPb系のペロブスカイト型圧電セラミック材料に適用した場合、低酸素雰囲気中で焼成処理を行なっているため酸素空孔の生成が促進され、圧電d定数の劣化が顕著となる。特に、酸素濃度を1体積%（以下、体積%をvol%と記す）未満に低減した場合や、圧電d定数の高いソフト系圧電セラミックス材料を使用した場合は圧電d定数の劣化が顕著となり、高い圧電d定数が要求される積層圧電アクチュエータや積層圧電発音体、積層圧電センサ等に適用するのは困難であるという問題点があった。

【0011】

また、上記特許文献4、5では、AgとPdとの重量比Ag/Pdが60/40～80/20の内部電極用材料を使用しているが、電極材料の低コスト化を図るべく、Pdよりも安価なAgの含有率を80重量%（以下、重量%をwt%と記す）以上に増加させた場合はAgの拡散量も増加するため、酸素空孔の形成が促進され、圧電d定数や絶縁抵抗の劣化を引き起こす恐れがあるという問題点があった。

【0012】

しかも、上記特許文献4、5では、厚みが80～100μmのセラミックシートを積層して積層型圧電トランスを得ているが、セラミックシートを更に薄くした場合はAgの拡散量も増加し、圧電特性や絶縁抵抗の劣化を助長するという問題点があった。

【0013】

さらに、上記特許文献4、5では、圧電トランスを主たる対象としているため、機械的品質係数Qmの高いハード系の圧電セラミック材料を使用しているが、圧電アクチュエータや圧電発音体、圧電センサ等は圧電d定数の高いソフト系の圧電セラミックス材料を使用する必要がある。

【0014】

しかしながら、斯かるソフト系の圧電セラミックス材料を使用し、内部電極用材料としてのAgの含有率を増やしていった場合やセラミックシートを薄層化したり、多層化した場合にAgの圧電セラミックス粒内への拡散や低酸素雰囲気中での焼成により、酸素空孔の形成が更に促進され、圧電d定数の低下が顕著になるという問題点があった。

【0015】

本発明はこのような問題点に鑑みなされたものであって、薄層化や多層化しても、或いはAgの含有率が高い内部電極材料を用いた場合であっても、高い圧電d定数を得ることができ、かつ絶縁抵抗の劣化などの信頼性低下を抑制することのできる積層型圧電部品の製造方法、及び圧電特性が良好で信頼性に優れた積層型圧電部品を提供することを目的とする。

【0016】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記目的を達成するために鋭意研究したところ、一般式ABO<sub>3</sub>で表されるペロブスカイト型複合酸化物において、Aサイト成分の含有モル量を化学量論組成よりも0.5～5.0mol%減じた圧電セラミック粉末原料を生成した後、該圧電セラミック粉末原料を用いて積層成形体を形成し、これを酸素濃度が5.0vol%以下の雰囲気中

(5)

JP 2004-111895 A 2004.4.8

で焼成することにより、セラミックグリーンシートを薄層化・多層化したり、或いは内部電極材料中のA g含有量が80wt%以上の高含有率になっても高い圧電d定数を得ることができ、かつ良好な信頼性を有する積層型圧電部品を得ることができるという知見を得た。

【0017】

本発明はこのような知見に基づき成されたものであって、本発明に係る積層型圧電部品の製造方法は、複数の圧電セラミック層と該圧電セラミック層を介して配置された内部電極層とを有し、前記圧電セラミック層を構成する圧電セラミックを、一般式ABO<sub>3</sub>で表されるペロブスカイト型複合酸化物で形成すると共に、Aサイト成分として少なくともPbを含有し、Bサイト成分として少なくともTiを含有した積層型圧電部品の製造方法であって、前記Aサイト成分の含有モル量を、化学量論組成よりも0.5mol%～5.0mol%減じた圧電セラミック粉末原料を生成する粉末原料生成工程と、前記圧電セラミック粉末原料を用いて積層成形体を作製する積層成形体作製工程と、酸素濃度が体積%で5%以下（但し、0%を含まず）の雰囲気中で前記積層成形体に焼成処理を施す焼成工程とを含むことを特徴としている。

【0018】

上記製造方法によれば、Aサイト成分の含有モル量を所定量減じることにより、Aサイト成分位置に空孔（Aサイト欠損）が形成され、これにより低酸素雰囲気での焼成や内部電極用材料の拡散により生成される酸素空孔が前記Aサイト欠損で補償され、圧電d定数の低下を抑制することができる。

【0019】

また、本発明者らが鋭意研究したところ、前記Bサイト成分の平均価数が化学量論組成よりも大きくなるようにセラミック素原料を配合した圧電セラミック粉末原料を使用した場合に、さらに高い圧電d定数を得ることができ、且つ良好な絶縁抵抗を有する積層型圧電部品を得ることができるという知見を得た。

【0020】

すなわち、本発明の積層型圧電部品の製造方法は、前記粉末原料生成工程は、前記Bサイト成分の平均価数が化学量論組成よりも大きくなるように前記Aサイト成分を構成するセラミック素原料とBサイト成分を構成するセラミック素原料とを配合することを特徴としている。

【0021】

また、本発明の積層型圧電部品の製造方法は、Bサイト成分は、Ti、Zr、及びTi、Zr以外のイオンをさらに含み、かつ前記Bサイト成分の含有イオンM<sub>n</sub>（n=1、2、3、…i）の価数をa<sub>n</sub>（n=1、2、3、…i）、前記M<sub>n</sub>の含有モル比をb<sub>n</sub>（n=1、2、3、…i）と表記した場合に、

【0022】

【数2】

$$4.000 < \frac{\sum_{n=1}^i a_n b_n}{\sum_{n=1}^i b_n} < 4.100$$

を充足するように、前記Bサイト成分の平均価数を制御し、前記セラミック粉末原料を生成することを特徴としている。

【0023】

上記製造方法によれば、Bサイト成分の平均価数を化学量論である4価よりも大きく、しかも4.100未満となるように制御しているので、焼結性等を損なうこともなく、より効果的にAサイト欠損を形成することができ、該Aサイト欠損がA gの拡散や低酸素雰囲気

JP,2004-111895,A

☒ STANDARD ☐ ZOOM-UP ROTATION No Rotation



☐ REVERSAL

RELOAD

PREVIOUS PAGE

NEXT PAGE

DETAIL



(6)

JP 2004-111895 A 2004.4.8

気中での焼成で生成される酸素空孔を補償し、これにより、圧電 $d$ 定数の低下や絶縁抵抗の劣化をより一層効果的に抑制することができる。

【0024】

また、本発明の積層型圧電部品の製造方法は、前記粉末原料生成工程が、前記Aサイト成分に含有されるPbの含有モル量を、化学量論組成に対し0.5mol~5.0mol%に減じることを特徴としている。

【0025】

上記製造方法によれば、Pbの含有モル量を所定量減じることにより、結晶構造のPb位置に空孔（以下、この空孔を「Pb空孔」という）が形成され、これにより低酸素雰囲気での焼成や内部電極用材料の拡散により生成される酸素空孔が前記Pb空孔で補償され、  
19 圧電 $d$ 定数の低下を抑制することができる。

【0026】

また、本発明の積層型圧電部品の製造方法は、前記Bサイト成分は、さらにNbを含むことを特徴とし、また、前記Bサイト成分は、さらにNb及びNiを含むことを特徴としている。

【0027】

上記製造方法によれば、価数が5価のNbをドナーイオンとして含有させることにより、又は5価のNbと2価のNiの含有量を適宜調整してドナー過剰とすることにより、Bサイト成分の平均価数を4価よりも大きくすることができ、これにより酸素空孔を補償するPb空孔の形成が促進され、圧電 $d$ 定数が高く絶縁抵抗の劣化を抑制できる積層型圧電部  
20 品を製造することができる。

【0028】

また、本発明の積層型圧電部品の製造方法は、前記Bサイト成分は、さらにNb、Sb、Ta、Wの中から選択された少なくとも1種以上の成分を含むことを特徴とし、また、前記Bサイト成分は、さらにNi、Cr、Co、Mgの中から選択された少なくとも1種以上の成分を含むことを特徴としている。

【0029】

上記製造方法によれば、価数が5価のNb、Sb、Taや6価のWをドナーイオンとして含有させることにより、または5価のNb、Sb、Ta、及び/又は6価のWと、2価のNi、Co、Mg及び/又は3価のCrを含有させてBサイト成分の平均価数が4価よりも  
30 大きくなるようにドナー過剰とすることにより、上述と同様、酸素空孔を補償するPb空孔の形成が促進され、圧電 $d$ 定数が高く絶縁抵抗の劣化を抑制することのできる積層型圧電部品を製造することができる。

【0030】

また、本発明の積層型圧電部品の製造方法は、前記導電性ペーストは、Agを主成分として含むことを特徴としている。

【0031】

さらに、前記前記積層成形体作製工程は、前記圧電セラミック粉末原料をシート状に成形してセラミックグリーンシートを作製するセラミックグリーンシート作製工程と、内部電極用の導電性ペーストを使用して前記セラミックグリーンシート上に電極パターンを形成する工程と、前記電極パターンを形成したセラミックグリーンシートを積層して積層成形体  
40 形成する工程とからなることを特徴としている。

【0032】

上記製造方法によれば、Pd等比べ安価なAgが内部電極用材料の大部分を占める場合であっても、Pb空孔がAgの拡散により生成される酸素空孔を補償するので、圧電 $d$ 定数や絶縁抵抗の劣化を回避することができる。

【0033】

また、本発明に係る積層型圧電部品は、上記製造方法により製造されたことを特徴としている。

【0034】

50

(7)

JP 2004-111895 A 2004.4.8

上記構成によれば、高い圧電 $d$ 定数と良好な絶縁抵抗を有する信頼性に優れた積層型圧電部品を得ることができる。

【0035】

【発明の実施の形態】

次に、本発明の実施の形態を詳説する。

【0036】

図1は本発明の製造方法を使用して製造された積層型圧電部品としての積層圧電アクチュエータの一実施の形態（第1の実施の形態）を示す断面図である。

【0037】

該積層圧電アクチュエータは積層型圧電素子により構成され、一般式 $ABO_3$ で表されるペロブスカイト型複合酸化物としてのチタン酸ジルコン酸鉛（ $Pb(Zr, Ti)O_3$ ; PZT）を主成分とする圧電セラミック素体1と、該圧電セラミック素体1の上下両面から側面部に架けて断面I字状に形成されたAg等の外部電極2（2a、2b）と、圧電セラミック素体1の内部に並列対向状に埋設された内部電極3（3a～3f）とを備えている。

【0038】

すなわち、上記積層圧電アクチュエータは、内部電極3a、3c、3eの一端が一方の外部電極2bと電気的に接続され、内部電極3b、3d、3fの一端は他方の外部電極2aと電気的に接続されている。そして、積層圧電アクチュエータの分極方向は、内部電極3面に対し垂直方向とされ、一層毎に互いに逆方向に分極されている。そして、外部電極2aと外部電極2bとの間に電圧が印加されると、圧電横効果により矢印Aで示す長手方向に変位する。

【0039】

また、上記内部電極3は、本実施の形態では、AgとPdの混合物で形成されており、AgとPdの重量比Ag/Pdは70/30～95/5に調製されている。

【0040】

尚、より安価なAgの含有量を増加させて低コスト化を図る観点からは、Agの含有量が80wt%以上となるように調製するのが好ましく、より好ましくは、Agの含有量が85wt%以上となるように調製するのが望ましい。

【0041】

次に、上記積層圧電アクチュエータの製造方法について詳述する。

【0042】

まず、セラミック素原料として $Pb_3O_4$ 、 $ZrO_2$ 、 $TiO_2$ 、必要に応じて $Nb_2O_5$ 、 $NiO$ 、 $Sb_2O_5$ 、 $WO_3$ 、 $Ta_2O_5$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $CoO$ 、 $MgO$ を所定量秤量した後、該秤量物をジルコニアボール等の粉碎媒体が内蔵されたボールミルに投入し、16～64時間混合粉碎する。そしてその後、得られた混合粉末を800℃～1000℃で仮焼し、化学組成式 $Pb_{0.95-0.99}(Zr, Ti)O_3$ で示される主成分を含有するPZT系セラミック粉末原料、すなわち、Pbの含有モル量が化学量論組成よりも0.5～5.0mol%減じられた圧電セラミック粉末原料（以下、単に「セラミック粉末原料」という）を作製する。

【0043】

ここで、Pbの含有モル量を化学量論組成よりも0.5～5.0mol%減じたのは以下の理由による。

【0044】

圧電セラミック素体1は、後述するように複数の圧電セラミック層と該圧電セラミック層の間に介装された内部電極層とからなる積層成形体を焼成することにより形成されるが、各圧電セラミック層の1層当たりの層厚を薄層化したり、内部電極層の主成分である電極材料としてのAgの含有率を増加させると、Agの圧電セラミック素体1中への拡散量が増加し、酸素空孔の形成が促進されるため、圧電 $d$ 定数の低下を引き起こす。また、Agの圧電セラミック素体1中への拡散を抑制すべく低酸素雰囲気中で焼成を行った場合も、

(8)

JP 2004-111895 A 2004.4.8

上述と同様、酸素空孔の生成が促進されるため、圧電定数の低下を引き起こす。

【0045】

ところが、Pbの含有モル量が化学量論組成よりも少なくなると、Pb空孔が形成されるため、該Pb空孔が上述した酸素空孔生成反応を補償し、圧電定数の低下や絶縁抵抗の劣化を抑制することが可能となる。

【0046】

そして、Pbの減少モル量が化学量論組成に対し0.5mol%未満の場合は、酸素空孔生成反応を補償するに足るPb空孔を生成させることができず、上記の作用効果が不十分である。一方、Pbの減少モル量が化学量論組成に対し5.0mol%を超えた場合はPbの含有モル量が少なくなり、このためBサイト成分が固溶しきれなくなって析出したり、焼結体である圧電セラミック素体1の緻密性が損なわれ、却って圧電定数の低下を引き起こすことになる。

【0047】

そこで、本実施の形態では、Pbの含有モル量を化学量論組成よりも0.5～5.0mol%減じている。

【0048】

次に、このようにして生成されたセラミック粉末原料に対し、有機バインダや分散剤を添加し、溶媒として水を用いてスラリーを作製し、ドクターブレード法を使用してセラミックグリーンシート（以下、単に、「セラミックシート」という）を作製する。

【0049】

尚、セラミックシートの厚みは18～130 $\mu$ mに作製されるが、より小型及び／又は高性能の積層圧電アクチュエータを得る観点からは、一定の印加電圧で高電界を印加でき、かつ高変位を得るべく薄層化することが好ましく、64 $\mu$ m以下（焼結後の層厚みで40 $\mu$ m以下）が望ましい。

【0050】

次いで、AgとPdとの重量比Ag/Pdが70/30～95/5（好ましくは80/20以上、より好ましくは85/15以上）に調製された内部電極用導電性ペーストを使用して上記セラミックシート上にスクリーン印刷を施す。そして、これらスクリーン印刷が施されたセラミックシートを所定枚数積層した後、スクリーン印刷されていないセラミックシートで挟持し、圧着して積層成形体を作製する。すなわち複数の圧電セラミック層間に内部電極層が配置された積層成形体を作製する。

【0051】

次いで、該積層成形体をアルミナ製の匣（さや）に収容し、脱脂処理を行った後、酸素濃度を5vol%以下（0vol%を含まず）に設定し950℃～1080℃の焼成温度で4～32時間焼成処理を施し、これにより内部電極3が埋設された圧電セラミック素体1が製造される。

【0052】

ここで、酸素濃度を5vol%以下に制御したのは以下の理由である。

【0053】

本実施の形態では、Pbの含有モル量を化学量論組成に対し0.5～5.0mol%減じ、これにより生成されたPb空孔が酸素空孔生成反応を補償し、低酸素雰囲気下でも圧電定数の低下を回避することができる。しかしながら、低酸素濃度であっても酸素濃度が5vol%を超えると、薄層化した場合や、内部電極材料のAgの含有率を高くした場合では、圧電定数が劣化するとともに、粒成長が生じて焼結体の緻密性を損ない、絶縁信頼性及び強度の低下を引き起こす恐れがある。

【0054】

そこで、本実施の形態では、酸素濃度を5vol%以下（0vol%を含まず）、好ましくは0.01vol%以上、1.0vol%未満に制御して焼成処理を行っている。

【0055】

そしてこの後、圧電セラミック素体1の表面所定箇所に外部電極用導電性ペーストを塗布

(9)

JP 2004-111895 A 2004.4.8

し、焼付処理を行なって外部電極3を形成し、これにより積層圧電アクチュエータが製造される。

【0056】

このように本実施の形態では、Pbの含有モル量を化学量論組成に対し0.5～5.0mol%減じることにより、化学組成式 $Pb_{0.95}O_{0.95} (Zr, Ti)O_3$ で示される主成分を含有したセラミック粉末原料を生成し、該セラミック粉末原料を使用して圧電セラミック素体1を形成することによりPb空孔を形成することができる。そして、このPb空孔がAgの拡散や低酸素雰囲気中での焼成で生成される酸素空孔を補償し、これにより圧電d定数の低下や絶縁抵抗の劣化を抑制することができるため、圧電特性が良好で且つ信頼性に優れた積層圧電アクチュエータを製造することができる。

10

【0057】

また、上記したようにPbの含有モル量を化学量論組成に対し0.5～5.0mol%減じることにより、圧電d定数や絶縁抵抗の劣化を抑制することができるが、さらに上記圧電セラミック素体1にTiやZrよりも価数の大きなドナーイオンを注入することによってPb空孔をより多く形成することができ、これにより、圧電d定数の低下や絶縁抵抗の劣化をより一層効果的に抑制することができる。

【0058】

すなわち、Bサイト成分がTi、Zr以外のイオンを含み、かつBサイト成分の含有イオン $M_n$  ( $n=1, 2, 3, \dots, i$ )の価数を $a_n$  ( $n=1, 2, 3, \dots, i$ )、前記 $M_n$ の含有モル比を $b_n$  ( $n=1, 2, 3, \dots, i$ )と表記した場合に、数式(1)を充足するよう

20

にドナーイオンを上記圧電セラミック素体1に注入し、これにより、より効果的にPb空孔を形成することができる。

【0059】

【数3】

$$4.000 < \frac{\sum_{n=1}^i a_n b_n}{\sum_{n=1}^i b_n} < 4.100 \quad \dots (1)$$

30

すなわち、Bサイト成分の平均価数を化学量論組成である4価よりも大きくすることによって、より効果的にPb空孔を形成することができ、このPb空孔がAgの拡散や低酸素雰囲気中での焼成で生成される酸素空孔を補償し、これにより、圧電d定数の低下や絶縁抵抗の劣化をより一層効果的に抑制することができる。

【0060】

具体的には、ドナーイオンとして、 $Ti^{4+}$ や $Zr^{4+}$ よりも価数の大きな $Nb^{5+}$ 、 $Sb^{5+}$ 、 $Ta^{5+}$ 、 $W^{6+}$ の中から選択された少なくとも1種以上を使用し、これらドナーイオンを上記圧電セラミック素体1に注入することにより、例えばZrの一部がこれらドナーイオンと置換されてドナー過剰となり、その結果Pb空孔が形成され、このPb空孔がAgの拡散や低酸素雰囲気中での焼成で生成される酸素空孔を補償し、これにより、圧電d定数の低下や絶縁抵抗の劣化をより一層効果的に抑制することができる。特に、ドナーイオンとして $Nb^{5+}$ を含む場合に、より効果が高い。

40

【0061】

また、上記ドナーイオンと共にこれらドナーイオンよりも価数の小さい $Ni^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Cr^{3+}$ の中から選択された少なくとも1種以上を上記圧電セラミック素体1に適量注入しつつ、ドナー過剰とするのも好ましく、特に $Nb^{5+}$ と $Ni^{2+}$ を併用することにより、圧電d定数の低下や絶縁抵抗の劣化を効果的に抑制することができ、これにより、非常に高い圧電d定数を得ることができる。

50

(10)

JP 2004-111895 A 2004.4.8

## 【0062】

このようにBサイト成分の平均価数を化学量論組成に対し、4価よりも大きくすることによりPb空孔がより効果的に形成され、このPb空孔がAgの拡散や低酸素雰囲気中での焼成で生成される酸素空孔を補償し、これにより圧電d定数の低下や絶縁抵抗の劣化を効果的に抑制することができる。

## 【0063】

尚、上記数式(1)でBサイト成分の平均価数を4.100未満としたのは、前記平均価数が4.100以上になると焼結性が劣化し、またAg含有率の高い内部電極材料との共焼結過程において、通常の共焼結が可能な焼成温度では焼結不足や焼結体に変形が生じる恐れがあるからである。

10

## 【0064】

また、Bサイト成分の平均価数は、上述したセラミック素原料と共に、含有イオンを金属酸化物の形態で所定モル量秤量することにより制御することができる。

## 【0065】

すなわち、Bサイト成分の平均価数が4価以上の所定値(但し、4.100未満)となるように、Pb、 $\text{O}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、及び $\text{TiO}_2$ と共に、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{WO}_3$ の中から選択された1種以上(好ましくは $\text{Nb}_2\text{O}_5$ を含む)、さらに必要に応じてNiO、CoO、MgO、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ の中から選択された1種以上(好ましくはNiOを含む)を所定モル量秤量し、その後、上述と同様の方法・手順を行うことにより、ドナー過剰とされた積層圧電アクチュエータを容易に製造することができる。

20

## 【0066】

尚、本発明は上記実施の形態に限定されるものではない。上記実施の形態では積層型圧電部品として積層圧電アクチュエータを例に説明したが、高い圧電d定数が要求される積層圧電発音体、積層圧電センサ等、その他の積層型圧電部品についても同様に適用できるのはいうまでもなく、また、積層構造、素子形状、変位や力の方向、分極方向、電圧印加方向も上記実施の形態に限定されるものでもない。

## 【0067】

図2は上記積層型圧電部品の第2の実施の形態としての積層圧電発音体を示す断面図である。

## 【0068】

積層圧電発音体は、積層圧電素子4と振動板5とが接合されている。また、積層圧電素子4は、PZTを主成分とする圧電セラミック素体6の表面に外部電極7a及び外部電極7bが形成され、さらに前記圧電セラミック素体6の内部には並列対向状に内部電極6a～6cが埋設されている。

30

## 【0069】

前記積層圧電素子4は、内部電極6a、6cの一端が一方の外部電極7bと電気的に接続され、内部電極6bの一端は他方の外部電極7aと電気的に接続されている。そして、積層圧電素子4は、外部電極7aと外部電極7bとの間に電圧が印加されると、圧電横効果により矢印Bで示す長手方向に変位し、この変位により、振動板5には屈曲振動が励起されて発音する。

40

## 【0070】

この積層圧電発音体においても、上述した製造方法で圧電セラミック素体6を製造することにより、圧電d定数の低下や絶縁抵抗の劣化を効果的に抑制することができ、信頼性に優れた積層圧電発音体を製造することができる。

## 【0071】

図3は上記積層型圧電部品の第3の実施の形態としての積層圧電センサを示す断面図である。

## 【0072】

該積層圧電センサは、第1の実施の形態と同様、積層圧電素子により構成され、PZTを主成分とする圧電セラミック素体9の表面に外部電極10a及び外部電極10bが形成さ

50

(11)

JP 2004-111895 A 2004.4.8

れると共に、前記圧電セラミック素体9の内部には並列対向状に内部電極11a～11eが埋設されている。

【0073】

そして、該積層圧電センサは、内部電極11a、11c、11eの一端が一方の外部電極10bと電氣的に接続され、内部電極11b、11dの一端は他方の外部電極10aと電氣的に接続されている。そして、矢印C方向に力が加えられると、圧電正効果により、外部電極10aと外部電極10bとの間に電荷が発生し、この電荷によって力を検知する。

【0074】

この積層圧電センサにおいても、上述した製造方法で圧電セラミック素体9を製造することにより、圧電d定数の低下や絶縁抵抗の劣化を効果的に抑制することができ、信頼性に優れた積層圧電発音体を製造することができる。

【0075】

なお、本実施の形態では大量生産に適しているシート工法を使用して積層成形体を形成しているが、積層成形体を形成する工程は前記シート工法に限定されるものではない。例えば、印刷積層工程等の他の積層成形体形成工程を使用しても同様の効果が得られるのはいうまでもない。

【0076】

【実施例】

次に、本発明の実施例を具体的に説明する。

【0077】

【第1の実施例】

本発明者らは、セラミック粉末原料の組成比が異なる積層型圧電部品の試験片（実施例1～18、及び比較例1～9）を作製し、Agの拡散量、圧電d、定数、及び絶縁抵抗を評価した。

【0078】

（実施例1～3）

まず、セラミック素原料としてPb、O、TiO<sub>2</sub>、及びZrO<sub>2</sub>を準備し、Aサイトを構成するPbの含有モル量が化学量論組成よりも0.5～5.0mol%だけ少なくなるようにPb、Oを秤量し、Bサイトを構成するTi及びZrの含有モル量がそれぞれ44.5～45.5mol%及び54.5～55.5mol%となるようにTiO<sub>2</sub>及びZrO<sub>2</sub>を秤量した。次いでこれら秤量物を粉砕媒体としてのジルコニアボールが内蔵されたボールミルに投入し、16～64時間混合粉砕し、その後、得られた混合粉末を800℃～1000℃で仮焼し、セラミック粉末原料を作製した。

【0079】

次いで、前記セラミック粉末原料に有機バインダと分散剤とを添加し、溶媒として水を用いてスラリーを作製し、ドクターブレード法により厚みが40μmのセラミックシートを作製した。

【0080】

次に、AgとPdとの重量比Ag/Pdが85/15に調製された内部電極用導電性ペーストを使用して上記セラミックシート上に該ペーストをスクリーン印刷し、これらスクリーン印刷が施されたセラミックシートを所定枚数積層した後、スクリーン印刷されていないセラミックシートで挟持し、圧着して積層枚数が4～20枚の積層成形体を作製した。そしてこの後、該積層成形体をアルミナ製の匣（さや）に収容し、脱脂処理を行った後、酸素濃度を0.2vol%に設定し、1020℃の焼成温度で4～32時間焼成し、総厚み0.1～0.5mmのセラミック焼結体を作製した。

【0081】

次いで、前記セラミック焼結体を縦3mm、横13mmに切断し、外部電極用導電性ペーストを用いて外部電極を形成し、その後、40～80℃の絶縁オイル中で、2～3kV/mmの電界を印加して5～30分間分極処理を施し、実施例1～3の試験片を作製した。

【0082】

(12)

JP 2004-111895 A 2004.4.8

## 【実施例4～7】

セラミック素原料として $Pb_3O_4$ 、 $TiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、及び $Nb_2O_5$ を準備し、 $Pb$ の含有モル量が化学量論組成よりも0.5～5.0mol%だけ少なくなるように $Pb_3O_4$ を秤量し、Bサイトを構成する $Ti$ 、 $Zr$ 、及び $Nb$ の含有モル量がそれぞれ44.0～45.0mol%、54.0～55.0mol%及び1.0mol%となるように $TiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、及び $Nb_2O_5$ を秤量し、湿式混合粉碎を施した後、仮焼してBサイトの平均価数が4.010のセラミック粉末原料を作製した。

## 【0083】

そしてその後、上記実施例1～3と同様の方法・手順を施して実施例4～7の試験片を作製した。

19

## 【0084】

## 【実施例8～14】

セラミック素原料として $Pb_3O_4$ 、 $TiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $Nb_2O_5$ 、及び $NiO$ を準備し、 $Pb$ の含有モル量が化学量論組成よりも0.5～5.0mol%だけ少なくなるように $Pb_3O_4$ を秤量し、Bサイトを構成する $Ti$ 、 $Zr$ 、 $Nb$ 、及び $Ni$ の含有モル量がそれぞれ38.0～39.0mol%、35.5～36.5mol%、17.0～17.3mol%、及び8.2～8.5mol%となるように $TiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $Nb_2O_5$ 、及び $NiO$ を秤量し、湿式混合粉碎を施した後、仮焼してBサイトの平均価数が4.000～4.009のセラミック粉末原料を作製した。

## 【0085】

そしてその後、実施例1～3と同様の方法・手順でセラミックシートを作製し、次いで $Ag$ と $Pd$ の重量比 $Ag/Pd$ が90/10の内部電極用導電性ペーストを上記セラミックシート上にスクリーン印刷した後、積層成形体を作製した。そして該積層体をアルミナ製の匣に収容し、脱脂処理を行った後、酸素濃度を0.2vol%に設定し、980℃の焼成温度で4～32時間焼成し、セラミック焼結体を作製した。

20

## 【0086】

そしてその後、上記実施例1～3と同様の方法・手順を施して実施例8～14の試験片を作製した。

## 【0087】

## 【実施例15～18】

セラミック素原料として $Pb_3O_4$ 、 $TiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $NiO$ 、 $Sb_2O_5$ 、 $Ta_2O_5$ 、 $WO_3$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $CoO$ 、及び $MgO$ を準備し、 $Pb$ の含有モル量が化学量論組成よりも0.5～1.5mol%だけ少なくなるように $Pb_3O_4$ を秤量し、Bサイトを構成する $Ti$ 、 $Zr$ 、 $Nb$ 、 $Ni$ 、 $Sb$ 、 $Ta$ 、 $W$ 、 $Cr$ 、 $Co$ 、及び $Mg$ の含有モル量がそれぞれ34.0～39.0mol%、16.0～35.5mol%、13.0～35.0mol%、6.0～15.0mol%、0～3.3mol%、0～0.5mol%、0～0.8mol%、0～2.2mol%、0～0.6mol%及び0～0.6mol%となるように $TiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $NiO$ 、 $Sb_2O_5$ 、 $Ta_2O_5$ 、 $WO_3$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $CoO$ 、及び $MgO$ を秤量し、湿式混合粉碎を施した後、仮焼してBサイトの平均価数が4.031～4.050のセラミック粉末原料を作製した。

30

## 【0088】

そしてその後、実施例1～3と同様の方法・手順でセラミックシートを作製し、次いで $Ag$ と $Pd$ の重量比 $Ag/Pd$ が80/20～85/15の内部電極用導電性ペーストを上記セラミックシート上にスクリーン印刷した後、積層成形体を作製した。そして該積層体をアルミナ製の匣に収容し、脱脂処理を行った後、酸素濃度を0.2vol%に設定し、1020～1040℃の焼成温度で4～32時間焼成し、セラミック焼結体を作製した。

## 【0089】

次いで、上記実施例1～3と同様の方法・手順を施して実施例15～18の試験片を作製した。

50

(13)

JP 2004-111895 A 2004.4.8

【0090】

(比較例1～2)

Pbの含有モル量を化学量論組成、又は化学量論組成よりも8mol%少なくした以外は実施例1～3と同様にして比較例1～2の試験片を作製した。

【0091】

(比較例3～4)

Pbの含有モル量を化学量論組成、又は化学量論組成よりも8mol%少なくした以外は実施例4～7と同様にして比較例3～4の試験片を作製した。

【0092】

(比較例5～8)

Pbの含有モル量を化学量論組成、又は化学量論組成よりも8mol%少なくした以外は実施例8～14と同様にして比較例5～8の試験片を作製した。

19

【0093】

(比較例9)

Pbの含有モル量を化学量論組成とし、Nb及びNiの含有量をそれぞれ3.6、7mol%及び13.3mol%とし、Bサイトの平均価数を4.101とした以外は実施例15～18と同様にして比較例9の試験片を作製した。

【0094】

次に、本発明者らは、各試験片について、セラミック素体中へのAgの拡散量、圧電 $d_{31}$ 、定数及び抵抗率 $\log \rho$ を測定した。

20

【0095】

ここで、Agの拡散量は、X線マイクロアナライザ(Wave Dispersive X-ray; 以下「WDX」という)を使用して定量分析を行った。尚、分析領域におけるAgの含有量は、Agの含有量が既知の試料を使用して検量線を作製し、該検量線を利用して算出した。

【0096】

圧電 $d_{31}$ 、定数はインピーダンスアナライザー(ヒューレットパッカード社製HP4194)を使用し、共振-反共振法により測定した。

【0097】

抵抗率 $\log \rho$ は、超高抵抗/微小電流計(アドバンステスト社製R8240A)を使用し、温度25℃で100～300V/mmの直流電界を30秒～1分間印加して絶縁抵抗を測定し、抵抗率 $\log \rho$ を算出した。

30

【0098】

表1は各実施例1～18、及び比較例1～9の成分組成を示し、表2は焼成温度、焼成時の雰囲気、酸素濃度、内部電極用材料であるAgとPdとの重量比Ag/Pd、セラミックシート、焼成後の単位セラミック層の層厚、及び上記測定結果を示している。

【0099】

【表1】



(14)

JP 2004-111895 A 2004.4.8

		Aサイト 成分 (mol%)	Bサイト										平均価数
			成分(mol%)										
			Pb	Ti	Zr	Nb	Ni	Sb	Ta	W	Cr	Co	
実施例	1	99.5	45.5	54.5	—	—	—	—	—	—	—	—	4.000
	2	98.0	45.5	54.5	—	—	—	—	—	—	—	—	4.000
	3	95.0	44.5	55.5	—	—	—	—	—	—	—	—	4.000
	4	99.5	45.0	54.0	1.0	—	—	—	—	—	—	—	4.010
	5	98.0	45.0	54.0	1.0	—	—	—	—	—	—	—	4.010
	6	96.5	44.5	54.5	1.0	—	—	—	—	—	—	—	4.010
	7	95.0	44.0	55.0	1.0	—	—	—	—	—	—	—	4.010
	8	99.5	39.0	35.5	17.0	8.5	—	—	—	—	—	—	4.000
	9	98.0	38.5	36.0	17.0	8.5	—	—	—	—	—	—	4.000
	10	95.0	38.0	36.5	17.0	8.5	—	—	—	—	—	—	4.000
	11	99.5	39.0	35.5	17.3	8.2	—	—	—	—	—	—	4.009
	12	98.0	39.0	35.5	17.3	8.2	—	—	—	—	—	—	4.009
	13	96.5	38.5	36.0	17.2	8.3	—	—	—	—	—	—	4.006
	14	95.0	38.0	36.5	17.2	8.3	—	—	—	—	—	—	4.006
	15	98.5	39.0	35.5	14.0	6.0	3.3	—	—	2.2	—	—	4.031
	16	98.5	39.0	35.5	13.0	6.0	3.0	0.5	0.8	1.0	0.6	0.6	4.031
	17	99.0	37.0	23.0	28.0	12.0	—	—	—	—	—	—	4.040
	18	99.5	34.0	16.0	35.0	15.0	—	—	—	—	—	—	4.050
比較例	1	100.0	45.5	54.5	—	—	—	—	—	—	—	—	4.000
	2	92.0	44.5	55.5	—	—	—	—	—	—	—	—	4.000
	3	100.0	45.0	54.0	1.0	—	—	—	—	—	—	—	4.010
	4	92.0	44.0	55.0	1.0	—	—	—	—	—	—	—	4.010
	5	100.0	39.0	35.5	17.0	8.5	—	—	—	—	—	—	4.000
	6	92.0	38.0	36.5	17.0	8.5	—	—	—	—	—	—	4.000
	7	100.0	39.0	35.5	17.3	8.2	—	—	—	—	—	—	4.009
	8	92.0	38.0	36.5	17.2	8.3	—	—	—	—	—	—	4.006
	9	100.0	34.0	16.0	36.7	13.3	—	—	—	—	—	—	4.101

10

20

30

【0100】

【表2】

	焼成温度 (℃)	酸素濃度 (wt%)	Ag/Pd (重量比)	セラミック層の厚み (μm)	単位セラミック層の厚み (μm)	Ag塩酸量 (wt%)	1/d <sub>31</sub> (ρC/N)	抵抗率 log ρ (Ω・cm)	
実施例	1	1020	0.2	85/15	40	25	0.15	138	11.0
	2	1020	0.2	85/15	40	25	0.22	145	11.0
	3	1020	0.2	85/15	40	25	0.27	155	11.2
	4	1020	0.2	85/15	40	25	0.20	168	11.6
	5	1020	0.2	85/15	40	25	0.30	176	11.9
	6	1020	0.2	85/15	40	25	0.35	174	11.8
	7	1020	0.2	85/15	40	25	0.38	157	11.6
	8	980	0.2	90/10	40	25	0.13	179	11.2
	9	980	0.2	90/10	40	25	0.20	189	11.4
	10	980	0.2	90/10	40	25	0.24	173	11.3
	11	980	0.2	90/10	40	25	0.19	211	11.6
	12	980	0.2	90/10	40	25	0.22	223	11.7
	13	980	0.2	90/10	40	25	0.28	215	11.7
	14	980	0.2	90/10	40	25	0.33	192	11.6
	15	1020	0.2	85/15	40	25	0.24	214	11.6
	16	1020	0.2	85/15	40	25	0.23	206	11.5
	17	1040	0.2	80/20	40	25	0.34	242	11.4
	18	1040	0.2	80/20	40	25	0.37	254	11.0
比較例	1	1020	0.2	85/15	40	25	0.11	96	10.2
	2	1020	0.2	85/15	40	25	0.35	78	10.5
	3	1020	0.2	85/15	40	25	0.15	115	10.9
	4	1020	0.2	85/15	40	25	0.41	108	10.8
	5	980	0.2	90/10	40	25	0.09	102	10.7
	6	980	0.2	90/10	40	25	0.31	114	11.0
	7	980	0.2	90/10	40	25	0.12	132	10.9
	8	980	0.2	90/10	40	25	0.39	120	11.3
	9	1040	0.2	80/20	40	25	成形のため評価不能		

尚、単位セラミック層の厚みは、焼成後のセラミック焼結体断面を光学顕微鏡で観察して平均値を算出した。

【0101】  
この表1及び表2から明らかなように、比較例1、3、5、及び7は、Pbの含有モル量が化学量論組成（100mol%）であるため、酸素空孔が形成される一方で、酸素空孔を補償するPb空孔が形成されず、このため圧電 $d_3$ 、定数が96～132pC/Nと低く、また抵抗率 $\log \rho$ が11.0Ω・cm未満であり、絶縁抵抗の低下が認められた。

【0102】  
また、比較例2、4、6、及び8は、Pbの含有モル量が化学量論組成に比べて8mol%と過度に減じられているので、圧電 $d_3$ 、定数が78～120pC/Nと低かった。これはPbの減少モル量が多すぎるため、Bサイト成分を構成するTi、Zr、Nb、Ni

10

20

30

40

50

(15)

JP 2004-111895 A 2004.4.8

が固溶しきれなくなつて析出し、或いはPb量の減少によって焼結体の緻密性が阻害され、このため圧電 $d_{31}$ 、定数が低下するものと考えられる。

【0103】

さらに、比較例9では、Bサイトの平均価数が4.101とドナー過剰となっているため（又は／及び、Pbの含有モル量が化学量論組成（100mol%）であるため）、焼成後の変形が大きく、かつ焼結が不十分であったため、評価できなかった。

【0104】

これに対して実施例1～18は、Pbの含有モル量を化学量論組成に対して0.5～5mol%の範囲で減じているので、圧電 $d_{31}$ 、定数が138～254pC/Nと高く、抵抗率 $\log \rho$ も、11.0～11.7 $\Omega \cdot \text{cm}$ と良好な絶縁抵抗が得られることが分かった。

【0105】

特に、実施例1～3と実施例4～7との比較から明らかなように、Nbを添加した実施例4～7は、Agの拡散量は若干増加するものの、Bサイトの平均価数が4.010とドナー過剰となっているため、Pbの含有モル量の減少と相俟ってPb空孔の空孔数が増加し、これにより低酸素雰囲気での焼成やAgの拡散により生成された酸素空孔がPb空孔により容易に補償される。したがってAgの拡散量が比較的多いと考えられる場合であっても高い圧電 $d_{31}$ 、定数を得ることができ、また良好な絶縁抵抗を有することが分かった。

【0106】

さらに、実施例1～3と実施例8～10との比較から明らかなように、Pbの含有モル量が同一かつBサイトの平均価数が化学量論組成である4.000である場合は、Nb及びNiを含有させた方が、高い圧電 $d_{31}$ 、定数を得ることができ、また良好な絶縁抵抗を有することが分かった。

【0107】

また、実施例8～10と実施例11～12、14との比較から明らかなように、Pbの含有モル量が同一の場合は、NbとNiを含有させて、さらにBサイトの平均価数を化学量論組成である4.000よりも大きくすることにより、Agの拡散量は若干増加するものの、圧電 $d_{31}$ 、定数が向上しており、Nb及びNiの含有効果がより大きくなることが確認された。

【0108】

さらに、実施例15、16から、ドナーイオンとしてNb以外にSb、Ta、及びWを含有させる場合でも、またアクセプターイオンとしてNi以外にCr、Co、及びMgを含有させる場合でも、上記と同様の効果が得られることが確認された。さらに実施例17、18からNb及びNiの含有量をさらに増加させた場合も、同様の効果が得られることを確認された。

【0109】

【第2の実施例】

本発明者らは、実施例12及び比較例5と同一組成のセラミック粉末原料を使用し、焼成雰囲気の酸素濃度を種々変更して第1の実施例と同様、積層型圧電部品の試験片を作製した。

【0110】

（実施例21～25）

上記実施例12と同一組成のセラミック粉末原料を使用し、第1の実施例と同様の方法・手順でセラミックシートを作製し、AgとPdとの重量比Ag/Pdが90/10の内部電極用導電性ペーストを上記セラミックシート上にスクリーン印刷した後、積層成形体を作製した。そして、該積層成形体をアルミナ製の匣に収容し、脱脂処理を行った後、酸素濃度を0.01～5.0vol%に設定し、980℃の焼成温度で4～32時間焼成し、セラミック焼結体を作製した。

【0111】

そしてその後、上記第1の実施例と同様に、実施例21～25の試験片を作製した。

(17)

JP 2004-111895 A 2004.4.8

## 【0112】

(比較例21、22)

上記実施例21～25と同一組成のセラミック粉末原料を使用し、酸素濃度を10.0 vol %又は21.0 vol %に設定して焼成し、比較例21、22の試験片を作製した。

## 【0113】

(比較例23～28)

上記比較例5と同一組成のセラミック粉末原料を使用し、第1の実施例と同様の方法・手順でセラミックシートを作製し、AgとPdの比Ag/Pdが重量比で90/10の内部電極用導電性ペーストを上記セラミックシート上にスクリーン印刷した後、積層成形体を作製した。そして、該積層成形体をアルミナ製の匣に収容し、脱脂処理を行った後、酸素濃度を0.05～21.0 vol %に設定し、実施例21～24と略同様の方法・手順で比較例23～28の試験片を作製した。

## 【0114】

次に、本発明者らは、第1の実施例と同様、各試験片について、セラミック素体中へのAgの拡散量、圧電 $d_{31}$ 定数及び抵抗率 $\log \rho$ を測定した。さらに焼成後のセラミック焼結体断面を走査型電子顕微鏡で観察してインターセプト法で平均粒径を算出した。

## 【0115】

表3は各実施例21～25、及び比較例21～28の焼成温度、焼成雰囲気中の酸素濃度、内部電極のAg/Pd重量比、セラミックシートの厚み、焼成後の単位セラミック層の層厚、及び上記測定結果を示している。

## 【0116】

【表3】

(18)

JP 2004-111895 A 2004.4.8

	焼成温度 (°C)	酸素濃度 (vol%)	Ag/Pd (重量比)	セラミック層厚み ( $\mu\text{m}$ )	単位セラミック層の層厚 ( $\mu\text{m}$ )	Ag添加量 (wt%)	$1/d_3$ ( $\text{pC/N}$ )	抵抗率 $\log \rho$ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	粒径 ( $\mu\text{m}$ )
21	980	0.01	90/10	40	25	0.12	216	11.6	1.8
22	980	0.05	90/10	40	25	0.13	218	11.6	1.9
23	980	0.5	90/10	40	25	0.25	221	11.7	2.3
24	980	0.9	90/10	40	25	0.28	223	11.6	2.7
25	980	5.0	90/10	40	25	0.35	209	11.4	3.4
21	980	10.0	90/10	40	25	0.44	192	10.9	4.8
22	980	21.0	90/10	40	25	0.53	188	10.6	6.3
23	980	0.05	90/10	40	25	0.09	90	10.6	1.5
24	980	0.5	90/10	40	25	0.18	104	10.8	1.7
25	980	0.9	90/10	40	25	0.23	104	10.8	2.2
26	980	5.0	90/10	40	25	0.25	115	11.0	2.8
27	980	10.0	90/10	40	25	0.36	132	10.9	4.3
28	980	21.0	90/10	40	25	0.44	151	10.8	5.2
実施例									
比較例									

この表3から明らかなように、比較例21、22はPbの含有モル量を2mol%減じているため、圧電 $d_3$ 、定数は比較的良好ではあるが、酸素濃度が10.0vol%、又は21.0vol%と高いため、実施例21～25と比較すると圧電 $d_3$ 、定数は低下している。また、粒成長が認められ、抵抗率 $\log \rho$ も11.0 $\Omega \cdot \text{cm}$ 未満となって絶縁抵抗の劣化が認められた。

(19)

JP 2004-111895 A 2004.4.8

## 【0117】

比較例23～26は、Pbの含有モル量が化学量論組成であり、しかも低酸素雰囲気中で焼成しているため、酸素空孔の生成が促進され、圧電 $d_{31}$ 定数の低下を引き起こすことが確認された。

## 【0118】

さらに、比較例27、28は、酸素濃度が10.0 vol%、又は21.0 vol%と高いため、比較例21、22と同様、粒成長が認められ、抵抗率 $\log \rho$ が11.0  $\Omega \cdot \text{cm}$ 未満となって絶縁抵抗の低下が認められた。

## 【0119】

これに対して実施例21～25は、Pbの含有モル量を2 mol%減じており、しかも0.01～5.0 vol%の低酸素雰囲気中で焼成しているので、良好な圧電 $d_{31}$ 定数を得ることができると共に、絶縁抵抗の低下を抑制することのことが確認された。特に1.0 vol%未満の低酸素雰囲気中で焼成した場合に圧電 $d_{31}$ 定数と絶縁抵抗がより良好であることが確認された。

## 【0120】

## 【第3の実施例】

本発明者らは、実施例12及び比較例5と同一組成のセラミック粉末原料を使用し、内部電極のAg/Pd重量比を種々変更して第1の実施例と同様、積層型圧電部品の試験片を作製した。

## 【0121】

## (実施例31～35)

第2の実施例と同様、実施例12と同一組成のセラミック粉末原料を使用して厚み32  $\mu\text{m}$ のセラミックシートを作製し、AgとPdとの重量比Ag/Pdが95/5～70/30の内部電極用導電性ペーストを上記セラミックシート上にスクリーン印刷した後、積層成形体を作製した。そして、該積層成形体をアルミナ製の匣に収容し、脱脂処理を行った後、酸素濃度を0.2 vol%に設定し、950～1080℃の焼成温度で4～32時間焼成処理を施し、焼成後の単位セラミック層が20  $\mu\text{m}$ のセラミック焼結体を作製した。

## 【0122】

そしてその後、上記第1の実施例と同様に、実施例31～35の試験片を作製した。

## 【0123】

## (比較例31～35)

第2の実施例と同様、比較例5と同一組成のセラミック粉末原料を使用して厚み32  $\mu\text{m}$ のセラミックシートを作製し、AgとPdとの重量比Ag/Pdが95/5～70/30の内部電極用導電性ペーストを上記セラミックシート上にスクリーン印刷を施した後、積層成形体を作製した。そして、該積層成形体をアルミナ製の匣に収容し、脱脂処理を行った後、酸素濃度を21.0 vol%に設定し、950～1080℃の焼成温度で4～32時間焼成し、焼成後の単位セラミック層が20  $\mu\text{m}$ のセラミック焼結体を作製した。

## 【0124】

そしてこの後、上記第1の実施例と同様に、比較例31～35の試験片を作製した。

## 【0125】

次に、本発明者らは、第2の実施例と同様、Agの拡散量、圧電 $d_{31}$ 定数、抵抗率 $\log \rho$ 、焼成後の粒径を測定した。

## 【0126】

表4は各実施例31～35、及び比較例31～35の焼成温度、焼成雰囲気中の酸素濃度、重量比Ag/Pd、セラミックシートの厚み、焼成後の単位セラミック層の層厚、及び上記測定結果を示している。

## 【0127】

## 【表4】

(20)

JP 2004-111895 A 2004.4.8

	焼成温度 (℃)	酸素濃度 (vol%)	Ag/Pd (重量比)	セラミック層の厚み ( $\mu\text{m}$ )	単位セラミック層の厚み ( $\mu\text{m}$ )	Ag拡散量 (wt%)	$ d_{11} $ (pC/A)	抵抗率 $\log\rho$ ( $\Omega\cdot\text{cm}$ )	粒径 ( $\mu\text{m}$ )
実施例	31	0.2	95/5	32	20	0.31	217	11.5	1.8
	32	0.2	90/10	32	20	0.23	225	11.7	2.4
	33	0.2	85/15	32	20	0.21	229	11.5	2.9
	34	0.2	80/20	32	20	0.19	232	11.7	3.3
	35	0.2	70/30	32	20	0.12	240	11.7	3.6
比較例	31	21.0	95/5	32	20	0.54	102	9.7	6.5
	32	21.0	90/10	32	20	0.45	134	10.3	5.8
	33	21.0	85/15	32	20	0.35	149	10.8	5.6
	34	21.0	80/20	32	20	0.32	190	11.2	4.8
	35	21.0	70/30	32	20	0.27	223	11.5	3.9

この表4から明らかなように、比較例31～35はPbの含有モル量が化学量論組成であるので、内部電極中のAg含有率を低下させると、比較的良好的な圧電 $d_{31}$ 定数を得ることができるが、Agの含有率が増加するに従いAgの拡散量が増加して圧電 $d_{31}$ 定数の低下が顕著になることが分かった。また、Agの含有率が増加するに従い、粒成長が起こるとともに、絶縁抵抗も低下することが確認された。

(21)

JP 2004-111895 A 2504.4.8

## 【0128】

これに対して実施例31～35は、Pbの含有モル量が化学量論組成に対し2mol%減じているので、内部電極中のAg含有率に依存することなく217～240pC/Nの高い圧電 $d_{31}$ 、定数を得ることのできることが確認された。特に、重量比Ag/Pdが80/20以上である実施例31～34では、同一重量比である比較例31～34に比べて圧電 $d_{31}$ 、定数が大幅に改善されることが確認された。さらには、Ag/Pd重量比が85/15以上である実施例31～33では、同一重量比である比較例31～33に比べて圧電 $d_{31}$ 、定数がより顕著に改善され、絶縁抵抗も大幅に改善されることが確認された。すなわち、Pbの含有モル量の減少及びドナー過剰により生成されたPb空孔が、Ag拡散の増加や低酸素雰囲気焼成により生成された酸素空孔を補償し、内部電極中のAg含有率が高い場合であっても圧電 $d_{31}$ 、定数と絶縁抵抗を大幅に改善することができることが示されている。

19

## 【0129】

尚、実施例31～35の粒径は1.8～3.6 $\mu$ mであり、比較例31～35の粒径に比べて細かいことも確認された。

## 【0130】

## 【第4の実施例】

本発明者らは、実施例12及び比較例5と同一組成のセラミック粉末原料を使用して異なる厚みのセラミックシートを作製し、第1の実施例と同様、積層型圧電部品の試験片を作製した。

20

## 【0131】

## (実施例41～44)

第2の実施例と同様、実施例12と同一組成のセラミック粉末原料を使用して厚み18～130 $\mu$ mのセラミックシートを作製し、AgとPdとの重量比Ag/Pdが90/10の内部電極用導電性ペーストを上記セラミックシート上にスクリーン印刷した後、積層成形体を作製した(積層枚数4～30)。そして、これら積層体をアルミナ製の匣に収容し、脱脂処理を行った後、酸素濃度を0.1vol%に設定し、980℃の焼成温度で4～32時間焼成し、焼成後の単位セラミック層が12～80 $\mu$ mのセラミック焼結体を作製した。

## 【0132】

そしてこの後、上記第1の実施例と同様に、実施例41～44の試験片を作製した。

30

## 【0133】

## (比較例41～44)

第2の実施例と同様、比較例5と同一組成のセラミック粉末原料を使用して厚み18～130 $\mu$ mのセラミックシートを作製し、AgとPdとの重量比Ag/Pdが90/10の内部電極用導電性ペーストを上記セラミックシート上にスクリーン印刷した後、積層成形体を作製した(積層枚数4～30)。そして、これら積層成形体をアルミナ製の匣に収容し、脱脂処理を行った後、酸素濃度を21.0vol%に設定し、980℃の焼成温度で4～32時間焼成し、単位セラミック層が12～80 $\mu$ mのセラミック焼結体を作製した。

40

## 【0134】

そしてこの後、上記第1の実施例と同様に、比較例41～44の試験片を作製した。

## 【0135】

次に、本発明者らは、第2の実施例と同様、Agの拡散量、圧電 $d_{31}$ 、定数、抵抗率 $\rho$ 、及び焼成後の粒径を測定した。

## 【0136】

表5は各実施例41～44、及び比較例41～44の焼成温度、焼成雰囲気、酸素濃度、Ag/Pdの重量比、セラミックシートの厚み、焼成後の単位セラミック層の層厚、及び上記測定結果を示している。

## 【0137】

50



(22)

JP 2004-111895 A 2004.4.8

【表 5】

	焼成温度 (℃)	酸素濃度 (vol%)	Ag/Pd (重量比)	セラミックシート厚み ( $\mu\text{m}$ )	単位セラミック層の層厚 ( $\mu\text{m}$ )	Ag拡散量 (wt%)	$ d_3 $ (pC/N)	抵抗率 $\log \rho$ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	粒径 ( $\mu\text{m}$ )
41	980	0.1	90/10	130	80	0.15	230	11.8	1.8
42	980	0.1	90/10	64	40	0.18	231	11.8	2.2
43	980	0.1	90/10	32	20	0.20	222	11.7	2.4
44	980	0.1	90/10	18	12	0.31	209	11.5	2.9
41	980	21.0	90/10	130	80	0.29	198	11.3	4.3
42	980	21.0	90/10	64	40	0.31	153	10.8	4.9
43	980	21.0	90/10	32	20	0.44	134	10.3	5.8
44	980	21.0	90/10	18	12	0.55	103	9.9	6.8
実施例									
比較例									

この表5から明らかなように、比較例41～44はPbの含有モル量が化学量論組成であるので、焼成後の単位セラミック層の層厚（又はセラミックシートの厚み）が厚い場合は比較的良好な圧電 $d_3$ 、定数を得ることができるが、単位セラミック層の層厚（又はセラミックシートの厚み）が減少して薄層化するに従い、Agの拡散量が増加し、圧電 $d_3$ 、

(23)

JP 2004-111895 A 2004.4.8

定数の低下が顕著になることが分かった。また単位セラミック層の層厚（又はセラミックシートの厚み）を減少させて薄層化するに従い、粒成長が顕著になり、絶縁抵抗も低下することが確認された。

#### 【0138】

これに対して実施例41～44は、単位セラミック層の層厚（又はセラミックシートの厚み）に依存することなく209～230 pC/Nの高い圧電 $d_{31}$ 定数を得ることが確認された。特に単位セラミック層の層厚が40  $\mu\text{m}$ 以下（又はセラミックシートの厚みが64  $\mu\text{m}$ 以下）である実施例42～44は、単位セラミック層の層厚（又はセラミックシートの厚み）が同一である比較例42～44に比べて圧電 $d_{31}$ 定数、絶縁抵抗が大幅に改善されることが確認された。すなわち、低酸素雰囲気中での焼成によりAgの拡散を抑制すると共に、Pbの含有モル量の減少及びドナー過剰により生成されたPb空孔が、Ag拡散や低酸素雰囲気焼成による酸素空孔の生成を補償し、圧電 $d_{31}$ 定数と絶縁抵抗を大幅に改善することができることを示している。

#### 【0139】

尚、実施例41～44の粒径は1.8～2.9  $\mu\text{m}$ であり、比較例41～44に比べて細かいことも確認された。

#### 【0140】

##### 【発明の効果】

以上詳述したように本発明に係る積層型圧電部品の製造方法は、一般式ABO<sub>3</sub>で表されるPZT系のペロブスカイト型複合酸化物の圧電セラミック素体を含む積層型圧電部品の製造方法において、前記Aサイト成分、すなわちPbのモル含有量を化学量論組成に対し0.5mol%～5.0mol%減じたセラミック粉末原料を生成するセラミック粉末原料生成工程と、前記セラミック粉末原料を用いて積層成形体を作製する積層成形体作製工程と、酸素濃度が体積%で5.0vol%以下（但し、0vol%を含まず）の雰囲気中で前記積層成形体を焼成する焼成工程とを含むので、Pb空孔が形成されて、該Pb空孔がAg拡散や低酸素雰囲気焼成により生成される酸素空孔を補償し、これにより酸素空孔の生成に起因した圧電 $d$ 定数の低下や絶縁抵抗の劣化を抑制することができ、粒成長の発生も抑制することができる。

#### 【0141】

また、前記粉末原料生成工程は、前記Bサイト成分の平均価数が化学量論組成よりも大きくなるように前記Aサイト成分を構成するセラミック素原料とBサイト成分を構成するセラミック素原料とを配合するので、ドナー過剰となってより効果的にPb空孔の形成が促進され、これにより、圧電 $d$ 定数の低下や絶縁抵抗の劣化をより一層効果的に抑制することができる。

#### 【0142】

また、前記Bサイト成分は、Nb、Sb、Ta、Wの中から選択された少なくとも1種以上の成分（好ましくはNb）を含み、さらに必要に応じてNi、Cr、Co、Mgの中から選択された少なくとも1種以上の成分（好ましくはNi）を含み、かつ前記Bサイト成分の平均価数を4.000～4.100に制御することにより、焼結性を損なうことなく、上記効果を容易に奏することができる。

#### 【0143】

また、前記内部電極用導電性ペーストにおいて、Pd等比べて安価なAgが内部電極材料の大部分を占める場合であっても、Agの拡散により生じる酸素空孔をPb空孔によって補償することができ、圧電 $d$ 定数や絶縁抵抗が劣化するのを抑制することができる。

#### 【0144】

また、本発明に係る積層型圧電部品は、上記製造方法により製造されているので、圧電 $d$ 定数が高く、良好な絶縁抵抗を有する信頼性に優れた積層型圧電アクチュエータ、積層型圧電発音体、積層型圧電センサ等の積層型圧電部品を容易に得ることができる。

##### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る積層型圧電部品としての積層圧電アクチュエータの一実施の形態（

(24)

JP 2004-111895 A 2004.4.8

第1の実施の形態)を示す断面図である。

【図2】本発明に係る積層型圧電部品の第2の実施の形態としての積層圧電発音体を示す断面図である。

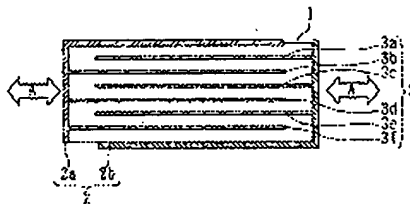
【図3】本発明に係る積層型圧電部品の第3の実施の形態としての積層圧電センサを示す断面図である。

【符号の説明】

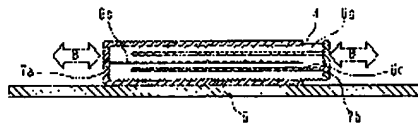
- 1 圧電セラミック素体
- 3a～3f 内部電極
- 4 圧電セラミック素体
- 6a～6c 内部電極
- 9 圧電セラミック素体
- 11a～11e 内部電極

10

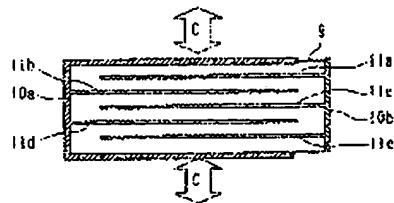
【図1】



【図2】



【図3】



(25)

JP 2004-111895 A 2004.4.8

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

H 0 1 L 41/22

H 0 1 L 41/22

Z

Fターム(参考) G031 AA03 AA11 AA12 AA14 AA15 AA16 AA18 AA22 AA23 AA32

AA34 AA39 BA10 CA03 CA01 CA05 GA09

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**